

---

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

**Accession Nbr :**

2003-290307 [28]

**Sec. Acc. CPI :**

C2003-075546

**Title :**

New ionic liquids with long-chain alkylsulfate anions, e.g. substituted imidazolium octylsulfate, are used as solvents, phase transfer catalysts, extractants or heat transfer media

**Derwent Classes :**

E19 J01 J04 J08

**Patent Assignee :**

(SOLV-) SOLVENT INNOVATION GMBH  
(BOSM/) BOSMANN A  
(VHAL/) VAN HAL R  
(WASS/) WASSERSCHIED P

**Inventor(s) :**

BOSMANN A; VAN HAL R; WASSERSCHIED P; BOESMANN A

**Nbr of Patents :**

6

**Nbr of Countries :**


102

**Patent Number :**

 WO200322812 A1 20030320 DW2003-28 C07D-207/32 Ger 30p \*

AP: 2002WO-EP10206 20020911

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE  
DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ  
LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO  
RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW  
DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU  
MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

 DE10145747 A1 20030403 DW2003-30 C07D-233/56


AP: 2001DE-1045747 20010912

 EP1425268 A1 20040609 DW2004-38 C07D-207/32 Ger

FD: Based on WO200322812


AP: 2002EP-0797984 20020911; 2002WO-EP10206 20020911

DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK  
NL PT RO SE SI SK TR

 AU2002333829 A1 20030324 DW2004-61 C07D-207/32

FD: Based on WO200322812

AP: 2002AU-0333829 20020911

 US20040262578 A1 20041230 DW2005-03 C07C-317/00

AP: 2002WO-EP10206 20020911; 2004US-0798796 20040311

this page blank (uspio)

JP2005515168 W 20050526 DW2005-35 C07D-233/58 27p

FD: Based on WO200322812

AP: 2002WO-EP10206 20020911; 2003JP-0526888 20020911

**Priority Details :**

2001DE-1045747 20010912

**IPC s :**

C07C-317/00 C07D-207/32 C07D-233/56 C07D-233/58 B01J-031/02 C07B-037/00 C07B-041/12 C07B-043/06 C07C-211/62 C07C-305/00 C07D-213/06 C07D-251/24 C07F-009/54 C23G-005/00

**Abstract :**

WO200322812 A

NOVELTY - New ionic liquids with an organosulfate anion in which the organic group is an optionally unsaturated, optionally functionalized 3-36C aliphatic or alicyclic hydrocarbyl group.

DETAILED DESCRIPTION - New ionic liquids of formula (cation) (R'SO<sub>4</sub>) (I).

R' = linear or branched, optionally unsaturated 3-36C aliphatic or alicyclic hydrocarbyl (optionally functionalized with one or more groups X);

X = OH, OR, COOH, COOR, NH<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, F, Cl, Br, I or CN;

R = 1-12C hydrocarbyl.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(1) chemical reactions in which (I) are used as solvents, solvent additives or phase-transfer catalysts

(2) mass separation processes in which (I) are used as solvents or solvent additives

(3) heat exchanger apparatus in which (I) are used as heat transfer media or additives thereto.

USE - As solvents, solvent additives, phase transfer catalysts, extractants and heat transfer media (claimed).

ADVANTAGE - New types of ionic liquids with a melting or glass transition point below 25 deg. C and good stability towards hydrolysis in neutral aqueous solution at up to 80 deg. C.

These liquids present no disposal problems (incineration or biological degradation in sewage plants) and are easily obtained from the corresponding commercially available alkali salts.(Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: E05-G03A E07-D04A E07-D09A E07-D10 E07-D13B E10-A09A E10-A22G E11-Q01 J01-C01 J04-E01 J04-E04 J08-D06 N05-D N05-E01 N05-E02

**Update Basic :**

2003-28

**Update Basic (Monthly) :**

2003-05

**Update Equivalents :**

2003-30; 2004-38; 2004-61; 2005-03; 2005-35

**Update Equivalents (Monthly) :**

2003-05; 2004-06; 2004-09; 2005-01; 2005-06

This page blank (uspio)



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 45 747 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 45 747.2  
㉔ Anmeldetag: 17. 9. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 3. 4. 2003

㉕ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 D 233/56**  
C 07 D 213/06  
C 07 D 251/24  
C 07 C 305/00  
C 07 C 211/62  
C 07 F 9/54  
C 07 B 37/00  
C 07 B 41/12  
C 07 B 43/06  
B 01 J 31/02  
// C 07 C 217/02,  
215/02, 229/00, 255/00

DE 101 45 747 A 1

㉗ Anmelder:  
Solvent Innovation GmbH, 50679 Köln, DE

㉘ Erfinder:  
Wasserscheid, Peter, Dr., 50829 Köln, DE; Hal, Roy  
van, Dipl.-Chem., Schinveld, NL; Boesmann,  
Andreas, Dipl.-Chem., 52068 Aachen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Ionische Flüssigkeiten

㉙ Diese Erfindung bezieht sich auf neuartige ionische Flüssigkeiten der generellen Formel [Kation] [R'-SO<sub>4</sub>] wobei R' eine verzweigte oder lineare, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, funktionalisierte oder unfunktionalisierte Kohlenwasserstoffkette mit 3-36 Kohlenstoffatomen darstellt. Diese neuartigen ionischen Flüssigkeiten können z. B. als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelzusätze in chemischen Reaktionen, als Extraktionsmittel oder als Wärmeträger verwendet werden.

DE 101 45 747 A 1

## Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf neuartige ionische Flüssigkeiten der generellen Formel [Kation] [R'-SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> wobei R' eine verzweigte oder lineare, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, funktionalisierte oder unfunktionalisierte Kohlenwasserstoffkette mit 3–36 Kohlenstoffatomen darstellt. Diese neuartigen ionischen Flüssigkeiten können z. B. als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelzusätze in chemischen Reaktionen, als Extraktionsmittel oder als Wärmeträger verwendet werden.

## Technischer Zusammenhang der Erfindung

[0002] Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man allgemein Salze oder Gemische aus Salzen, deren Schmelzpunkte unterhalb 100°C liegen (P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. 2001, 112, 3926). Literaturbekannte Salze dieser Art bestehen aus Anionen wie z. B. Halogenostannaten, Halogenoaluminaten, Hexafluorophosphaten oder Tetrafluoroboraten kombiniert mit substituierten Ammonium-, Phosphonium, Pyridinium- oder Imidazolium-Kationen. Mehrere Veröffentlichungen beschreiben bereits die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für chemische Reaktionen (T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, 2071, P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., 2000, 112, 3926). Beispielsweise wurden Hydrierungen von Olefinen mit Rhodium(I) (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, Polyhedron 15/7, 1996, 1217–1219), Ruthenium(II) und Cobalt(II) komplexen (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, Inorganica Chimica Acta 255, 1997, 207–209) in ionischen Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat-Anion erfolgreich durchgeführt. Auch die Hydroformylierung von funktionalisierten und unfunktionalisierten Olefinen gelingt mit Rhodium-Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Anionen (i. B. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) (Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier, European Patent, EP 776880, 1997; Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier, Angew. Chem., Int. Ed Engl., 1995, 34, 2698; W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, J. of Cat., 1999, 186, 481).

[0003] Weitere wichtige Einsatzfelder ionischer Flüssigkeiten liegen in ihrer Verwendung als Extraktionsmittel zur Stofftrennung (J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, Chem. Commun. 1998, 1765–1766; b) A. E. Visser, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, Green Chemistry 2000, 2(1), 1–4) und in ihrer Verwendung als Wärmeträger (M. L. Mutch, J. S. Wilkes, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Molten Salts, P. C. Trulove, H. C. De Long, G. R. Stafford and S. Deki (Hrsg.), Proceedings Volume 98-11, The Electrochemical Society, Inc. Pennington, NJ; 1998, S. 254).

## Hintergrund und Problemstellung

[0004] Auch wenn die Definition für ionische Flüssigkeit auch solche Salze einschließt, deren Schmelzpunkte zwischen Raumtemperatur und 100°C liegen, so ist es doch für viele Anwendungen erforderlich oder wünschenswert, daß die ionischen Flüssigkeiten bereits bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur flüssig sind.

[0005] Zahlreiche Beispiele für solche ionischen Flüssigkeiten sind bekannt, allerdings besitzen diese Systeme in der Regel Halogenidionen wie F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> oder I<sup>-</sup> oder solche Anionen, die Halogenatome enthalten. Typische Vertreter der letztgenannten Anionen sind – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,

[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> oder [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Die Verwendung solcher Halogenatom-haltigen Anionen hat gravierende Einschränkungen für die Anwendbarkeit der entsprechenden ionischen Flüssigkeit zur Folge: a) Die Verwendung dieser Anionen führt zu erheblichen Kosten, da selbst die Alkalisalze dieser Ionen bereits sehr teuer sind; b) Hydrolyseprodukte der Halogenatom-haltigen Anionen führen zu erheblicher Korrosion in Stahl- und z. T. auch Glasreaktoren; c) Die thermische Entsorgung einer "verbrauchten" ionischen Flüssigkeit mit Halogenatom-haltigen Anionen verursacht in der Regel Korrosions- und Umweltprobleme und ist daher kostspielig. Die Entsorgung über den Abbau in einer biologischen Kläranlage wird ebenfalls durch die Anwesenheit von Halogenatom-haltigen Anionen erschwert. [0006] Generell sind daher Halogenatom-freie ionische Flüssigkeiten von besonderem technischem Interesse, die folgende fünf Eigenschaften kombinieren:

- Schmelzpunkt bzw. Glaspunkt von unter 25°C;
- hydrolysestabil in neutraler wäßriger Lösung (pH = 7) bis 80°C;
- thermisch zu entsorgen, ohne Bildung problematischer Verbrennungsgase;
- in biologischen Kläranlage abbaubar;
- Anion als Alkalisalz kommerziell kostengünstig erhältlich.

[0007] Unter den nach dem Stand der Technik bekannten Halogenatom-freien ionischen Flüssigkeiten gibt es bisher keine Vertreter, die dieses komplexe technische Anforderungsprofil erfüllen kann. So sind Nitrat-, Nitrit-, Sulfat (J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 965) und Benzolsulfonatschmelzen (H. Waffenschmidt, Dissertation, RWTH Aachen 2000) zwar bekannt, diese ionischen Flüssigkeiten besitzen aber Schmelzpunkte über Raumtemperatur. Hydrogensulfate und Hydrogenphosphate reagieren in wäßriger Lösung unter Abspaltung eines oder mehrerer Protonen und bilden saure wäßrige Lösungen. Methylsulfat und Ethylsulfatschmelzen zeigen bereits nach 1 h bei 80°C in wässriger Lösung deutliche Hydrolyse unter Bildung von Hydrogensulfatanionen und dem entsprechenden Alkohol (siehe auch Vergleichsbeispiele 1 und 2).

## Unsere Erfindung als Problemlösung

[0008] Unsere Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, daß ionische Flüssigkeiten, die aus einer Kombination eines geeigneten organischen Kations – wobei Imidazolium-, Pyridinium-, Phosphonium- oder Ammoniumkationen besonders geeignete Beispiele sind – mit Anionen der allgemeinen Formel [R-SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bestehen – wobei R ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder alicyclischer, funktionalisierter oder unfunktionalisierter Alkylrest mit 3–36 Kohlenstoffatomen darstellt – sich genau durch die bereits erwähnte, hochinteressante und technisch relevante Eigenschaftskombination auszeichnen: Die neuartigen ionischen Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung weisen zum einen Schmelzpunkte bzw. Glaspunkte von unter 25°C auf, sie sind ferner hydrolysestabil in neutraler wäßriger Lösung (pH = 7) bis 80°C. Außerdem sind die ionischen Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung unproblematisch thermisch zu entsorgen, da bei ihrer Verbrennung lediglich CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> gebildet wird. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der neuartigen ionischen Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung stellt die Tatsache dar, daß viele Alkalisalze der allgemeinen Formel [Alkalikation] [R-SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> – wobei R ein linearer oder verzweigter, funktionalisierter

oder unfunktionalisierter, gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder alicyclischer Alkylrest mit 3–36 Kohlenstoffatomen darstellt – technisch leicht verfügbare Rohstoffe für Waschmittel und für Produkte im Bereich der Kosmetik und Reinigungsmittel sind. Daraus resultiert ein außerordentlich guter Kenntnisstand über die toxikologischen Eigenschaften und das biologische Abbauverhalten der Anionkomponente  $[RSO_4]$ . Daraus folgt, daß die Entsorgung der in technischen Anwendungen "verbrauchten" ionischen Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung in biologischen Kläranlagen unproblematisch vollzogen werden kann.

[0009] Die technisch hochinteressante Kombination dieser fünf Eigenschaften zeichnet die neuartigen ionischen Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung als ideale Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelzusätze für stöchiometrische oder katalytische chemische Umsetzungen sowie für ihre Anwendungen als Extraktionsmittel und als Wärmeträger aus.

[0010] Besonders bevorzugt lassen sich auch solche ionische Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung herstellen und verwenden, die Gemische von unterschiedlichen Anionen der allgemeinen Formel  $[RSO_4]$  enthalten – wobei R ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder alicyclischer, funktionalisierter oder unfunktionalisierter Alkylrest mit 3–36 Kohlenstoffatomen darstellt. Diese Systeme lassen sich leicht aus den Gemischen der entsprechenden Alkalisalze erhalten, die technisch verfügbar sind.

[0011] Explizit erwähnt seien folgende neuartige ionische Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung sowie ihre Gemische:

1-Ethyl-3-methylimidazolium butylsulfat  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium octylsulfat  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium dodecylsulfat  
 1-Butyl-3-methylimidazolium butylsulfat  
 1-Butyl-3-methylimidazolium octylsulfat  
 1-Butyl-3-methylimidazolium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Butyl-3-methylimidazolium dodecylsulfat  
 1-Hexyl-3-methylimidazolium butylsulfat  
 1-Hexyl-3-methylimidazolium octylsulfat  
 1-Hexyl-3-methylimidazolium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Hexyl-3-methylimidazolium dodecylsulfat  
 1-Octyl-3-methylimidazolium butylsulfat  
 1-Octyl-3-methylimidazolium octylsulfat  
 1-Octyl-3-methylimidazolium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Octyl-3-methylimidazolium dodecylsulfat  
 1-Decyl-3-methylimidazolium butylsulfat  
 1-Decyl-3-methylimidazolium octylsulfat  
 1-Decyl-3-methylimidazolium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Decyl-3-methylimidazolium dodecylsulfat  
 1-Dodecyl-3-methylimidazolium butylsulfat  
 1-Dodecyl-3-methylimidazolium octylsulfat  
 1-Dodecyl-3-methylimidazolium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Dodecyl-3-methylimidazolium dodecylsulfat  
 1-Dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat  
 1-Butyl-pyridinium butylsulfat  
 1-Butyl-pyridinium octylsulfat  
 1-Butyl-pyridinium 2-ethylhexylsulfat  
 1-Butyl-pyridinium dodecylsulfat  
 Trimethyldecylammonium butylsulfat  
 Trimethyldecylammonium octylsulfat  
 Trimethyldecylammonium 2-ethylhexylsulfat  
 Trimethyldecylammonium dodecylsulfat  
 Trioctylmethylammonium butylsulfat  
 Trioctylmethylammonium octylsulfat  
 Trioctylmethylammonium 2-ethylhexylsulfat  
 Trioctylmethylammonium dodecylsulfat  
 Trimethyldecylammonium butylsulfat

Trimethyldecylammonium octylsulfat  
 Trihexyltetradecylphosphonium butylsulfat  
 Trihexyltetradecylphosphonium octylsulfat  
 Trihexyltetradecylphosphonium 2-ethylhexylsulfat  
 Trihexyltetradecylphosphonium dodecylsulfat

#### Beispiele

##### Beispiel 1

1,3-Dimethylimidazoliumoctylsulfat ([MMIM]  $[OCSO_4]$ )

#### Synthese

[0012] Zu einer Lösung von 47.18 g (355.8 mmol) 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid ([MMIM] Cl) in 400 ml absolutem Methylenchlorid werden 95.00 g (355.8 mmol min.) Natriumoctylsulfat (technische Qualität; Gehalt  $\geq 87\%$ ) in kleinen Portionen gegeben. Der Ansatz wird 40 Stunden unter Schutzgas gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Einengen der organischen Phasen und Trocknen im Hochvakuum liefert 87.55 g [MMIM]  $[OCSO_4]$  (285.7 mmol; 80% der theoretischen Ausbeute) in Form einer gelblichen Flüssigkeit.

#### NMR

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta$  = 8.87 (s, 1H, N-CH-N), 7.45, 7.44 (je ein s, je 1H, N-CH), 3.87 (mult., 8H, N-CH<sub>3</sub>, S-O-CH<sub>2</sub>-), 1.57 (mult., 2H, S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.29 (k.B., 10H, S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-), 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.  
 $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta$  = 136.7, 122.8, 116.8, 35.1, 30.9, 28.7, 28.4, 25.1, 21.7, 12.8 ppm.

#### Viskosität

[0013] Das Produkt zeigt Strukturviskosität. Die Viskosität ist stark abhängig von den Meßbedingungen.

##### Beispiel 2

1-n-Butyl-3-methylimidazoliumoctylsulfat ([BMIM]  $[OCSO_4]$ )

#### Darstellung

[0014] In 200 ml heißem Wasser werden 84.55 g (0.484 mol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIM Cl) und 101.1 g (0.379 mol min.) Natriumoctylsulfat (technische Qualität; Gehalt 87%) gelöst. Das Wasser wird im Vakuum langsam entfernt. Der entstandene Feststoff wird nach Lösen des Ansatzes in Methylenchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Phase farblos und chloridfrei ist. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefert 111.0 g (0.319 mmol; 73% der theoretischen Ausbeute bezogen auf Natriumoctylsulfat) einer öligen, gelben Flüssigkeit.

#### NMR

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta$  = 9.16 (s, 1H, N-CH-N), 7.80, 7.72 (je s, je 1H, N-CH), 4.18 (t, 3 J = 7.1 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.86 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.71 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2H, S-O-CH<sub>2</sub>), 3.71 (p, 3 J = 7.3 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.47 (k.B., 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.22 (mult., 12H, S-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-), 0.81–0.90 (je tr, je 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{d}^6$ -DMSO):  $\delta = 136.9, 123.9, 122.6, 66.0, 55.2, 48.8, 36.0, 31.8, 31.6, 29.4, 29.1, 25.9, 22.4, 19.1, 14.2, 13.5$  ppm.

Viskosität

$\eta(20^\circ\text{C}) = 711$  cP.

#### Beispiel 3

1-n-Butyl-3-methylimidazoliumlaurylsulfat ([BMIM] [ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ])

#### Synthese

[0015] In 50 ml heißem Wasser werden 15.30 g (87.6 mmol) 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIM Cl) und 26.60 g (87.6 mmol min.) Natriumlaurylsulfat (technische Qualität, Gehalt 95–99%) gelöst. Das Wasser wird im Vakuum langsam entfernt. Der entstandene Feststoff wird nach Versetzen des Ansatzes mit Methylenchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Phase farblos und chloridfrei ist. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefert 33.40 g Produkt (82.5 mmol; 94% der theoretischen Ausbeute bezogen auf BMIM Cl), das als weißer beigefarbener, wachsartiger Feststoff anfällt. Schmelzpunkt: 44–45°C.

#### NMR

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.76$  (s, 1H, N-CH-N), 7.43, 7.40 (zwei s, je 1H, N-CH<sub>3</sub>), 4.17 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.83 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, S-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 (mult, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.58 (mult., 2H, S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.40–1.25 (mult., 20H, S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-; N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.00–0.85 (t, je 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.  
 $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 136.2, 123.3, 121.9, 65.9, 48.9–48.7, 35.4, 31.3, 29.1–28.7, 25.5, 22.1, 18.6, 13.1, 12.4$  ppm.

#### Hydrolyseversuche

#### Beispiel 4

Hydrolyseversuch mit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumoctylsulfat ([BMIM] [ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4$ ])

[0016] 5 g der ionischen Flüssigkeit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumoctylsulfat ([BMIM] [ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4$ ]) werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80°C erhitzt. Im Abstand von 10 min werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pK-Messungen durchgeführt. Auch nach 2 h bei 80°C ist die Reaktionslösung ph-neutral, was darauf schließen läßt, daß unter diesen Reaktionsbedingungen keine hydrolytische Zersetzung der ionischen Flüssigkeit auftritt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Hydrolyseversuch mit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethanolsulfat ([BMIM] [ $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ])

[0017] 5 g der ionischen Flüssigkeit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethanolsulfat ([BMIM] [ $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ]) werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80°C erhitzt. Im Abstand von 10 min werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pK-Messungen durchgeführt. Bereits ab der ersten Mes-

sung zeigt ein rasches Absinken des pK-Werts bis auf pK 1–2. Dies läßt darauf schließen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine hydrolytische Zersetzung der ionischen Flüssigkeit auftritt. Dabei wird Methanol und das saure Hydrogensulfatanion freigesetzt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Hydrolyseversuch mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat ([EMIM] [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ])

[0018] 5 g der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat ([EMIM] [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ]) werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80°C erhitzt. Im Abstand von 10 min. werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pH-Messungen durchgeführt. Bereits ab der ersten Messung zeigt ein rasches Absinken des pH-Werts bis auf pH 1–2. Dies läßt darauf schließen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine hydrolytische Zersetzung der ionischen Flüssigkeit auftritt. Dabei wird Ethanol und das saure Hydrogensulfatanion freigesetzt.

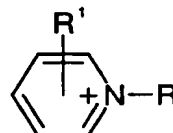
#### Patentansprüche

1. Beansprucht wird eine ionische Flüssigkeit der generellen Formel [Kation] [ $\text{R}'\text{-SO}_4$ ], wobei R' eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, unfunktionalisierte oder mit einer oder mehreren Gruppen X funktionalisierte Alkylgruppe mit 3–36 Kohlenstoffatomen darstellt und X eine -OH, -OR", -COOH, -COOR", -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>4</sub>, -F, -Cl, -Br, -I oder -CN-Gruppe ist, wobei R" eine verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffkette mit 1–12 Kohlenstoffatomen repräsentiert.

2. Beansprucht wird eine ionische Flüssigkeit gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete [Kation] ein quaternäres Ammonium-Kation der allgemeinen Formel  $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ , Phosphonium-Kation der allgemeinen Formel  $[\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ , Imidazolium-Kation der allgemeinen Formel

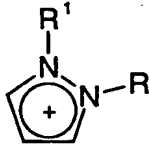


darstellt, wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

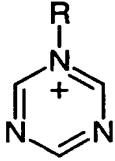


wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel





wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, darstellt

und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff;

linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

Heteroaryl-, Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;

Aryl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;

und der Rest R ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;

Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können.

3. Beansprucht wird eine ionische Flüssigkeiten gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gezeichnet, daß die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>] trägt.

4. Beansprucht wird eine ionische Flüssigkeiten gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gezeichnet, daß die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel [C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>4</sub>] trägt.

5. Beansprucht wird eine ionische Flüssigkeiten gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gezeichnet, daß die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel [C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>] trägt.

6. Beansprucht wird eine chemische Reaktion, in der

als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusatz oder Phasentransfer-Katalysator eine ionische Flüssigkeit benutzt wird, die durch die Ansprüche 1-5 definiert wird.

7. Beansprucht wird eine chemische Reaktion gemäß Anspruch 6, die dadurch gekennzeichnet ist, daß es sich bei der Reaktion um eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion handelt.

8. Beansprucht wird eine chemische Reaktion gemäß der Ansprüche 6 und 7, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion einer Gruppe von Reaktionen angehört, die Hydroformylierungsreaktionen, Oligomerisierungsreaktionen, Veresterungen, Isomerisierungsreaktionen und Reaktionen zur Amidbindungsknüpfung umfasst.

9. Beansprucht wird eine chemische Reaktion gemäß Anspruch 6, die dadurch gekennzeichnet ist, daß es sich bei der Reaktion um eine Reaktion handelt, die durch ein Enzym oder durch einen anderen Biokatalysator katalysiert wird.

10. Beansprucht wird eine chemische Reaktion gemäß der Ansprüche 6 und 9, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion einer Gruppe von Reaktionen angehört, die Oligomerisierungsreaktionen und andere C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen, Veresterungen, Isomerisierungsreaktionen und Reaktionen zur Amidbindungsknüpfung umfasst.

11. Beansprucht wird ein Stofftrennverfahren, das als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz eine ionische Flüssigkeit benutzt, die durch die Ansprüche 1-5 definiert wird.

12. Beansprucht wird eine Apparatur zum Wärmeaustausch, in der als Wärmeträger oder Wärmeträgerzusatz eine ionische Flüssigkeit benutzt wird, die durch die Ansprüche 1-5 definiert wird.

13. Beansprucht wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß Ansprüchen 1-5 als Lösungsmittel.

14. Beansprucht wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß Ansprüchen 1-5 als Lösungsmittelzusatz.

15. Beansprucht wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß Ansprüchen 1-5 als Phasentransferkatalysator.

16. Beansprucht wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß Ansprüchen 1-5 als Extraktionsmittel.

17. Beansprucht wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß Ansprüchen 1-5 als Wärmeträger.

- Leerseite -